

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-358540

(43) 公開日 平成4年(1992)12月11日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/89		M 8017-4G		
23/64	1 0 4	M 8017-4G		
H 0 1 M 4/92		9062-4K		

審査請求 有 請求項の数17(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-133794

(22) 出願日 平成3年(1991)3月30日

(31) 優先権主張番号 5 0 1 9 4 7

(32) 優先日 1990年3月30日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590004718

ジョンソン マツセイ バブリック リミ
テイド カンパニー

イギリス国, ロンドン イーシー1エヌ
8 ジエイビー, ハットン ガーデン 78

(72) 発明者 ジェフリー ステュアート パチヤナン
アメリカ合衆国, ペンシルバニア 19406,
キング オブ プラツシア, アパートメン
ト デイ-407, アメリカン アベニュー
620

(74) 代理人 井理士 育木 朗 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された触媒材料

(57) 【要約】

【構成】 導電性炭素支持体上に支持された白金のアロ
イを含んで成る電気触媒材料であり、前記白金配合量が
20~60重量%の範囲であり、そして前記アロイのE
C Aが35m²/g P t以上であることを特徴とする材
料。

【効果】 この改良された触媒材料は、特に燃料電池の
電極のために有効である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性炭素支持体上に支持された白金のアロイを含んで成る電気触媒材料であって、前記白金配合量が20～60重量%の範囲であり、そして前記アロイのECA（電気化学的面積）が $35\text{m}^2/\text{gPt}$ 以上であることを特徴とする材料。

【請求項2】 前記アロイ元素が第IVB、VIB、VIIIB、VIII、IB及びIIIA族から選択された1又は複数の元素である請求項1記載の材料。

【請求項3】 前記アロイ元素がTi, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Zr及びHfのうち1又は複数の元素である請求項2記載の材料。

【請求項4】 前記アロイ元素がCr, Mn, Co及びNiのうち1又は複数の元素である請求項3記載の材料。

【請求項5】 前記触媒のBET表面積が $1,000\text{m}^2/\text{g}$ 以下である請求項1～4のいずれか1項記載の材料。

【請求項6】 前記触媒のBET表面積が $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下である請求項5記載の材料。

【請求項7】 前記触媒のBET表面積が $120\text{m}^2/\text{g}$ 以下である請求項6記載の材料。

【請求項8】 Pt：アロイ元素の原子比が80：20～20：80の範囲で存在する請求項1～7のいずれか1項記載の材料。

【請求項9】 Pt：アロイ元素の原子比が65：35～35：65の範囲で存在する請求項8記載の材料。

【請求項10】 Pt：アロイ元素の原子比が約50：50である請求項9記載の材料。

【請求項11】 前記白金金属の配合量が20～45重量%の範囲で存在する請求項1～10のいずれか1項記載の材料。

【請求項12】 前記アロイのECAが $40\text{m}^2/\text{gPt}$ 以上である請求項1～11のいずれか1項記載の材料。

【請求項13】 請求項1～12のいずれか1項記載の電気触媒材料の製造方法であって、白金及び1又は複数のアロイ元素の塩基性溶液化合物から、20～60重量%の白金の合計量を支持体上に付着せしめるために、導電性炭素電気触媒支持体上に付着せしめ、そして $35\text{m}^2/\text{gPt}$ 以上のECAの、白金及び少なくとも1種の他の元素のアロイを得るために前記化合物を担持する支持体を還元し、そして熱処理することを含んで成る方法。

【請求項14】 前記化合物が水に溶解され、そして炭素の水性塩基性スラリーに添加される請求項13記載の方法。

【請求項15】 請求項1～12のいずれか1項記載の電気触媒材料を含んで成る触媒化された電極。

【請求項16】 請求項15記載の触媒化された電極を

含んで成る燃料電池。

【請求項17】 前記触媒化された電極がカソードであり、そして電解質がリン酸である請求項16記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は改良された触媒材料に関し、より詳しくは、それは白金アロイを含む、燃料電池のための特定の興味の触媒材料に関する。

【0002】燃料電池の技術に関しては、片方又は両方の電極を被覆するために使用される電気触媒の製造のためのひじょうに多くの提案が存在する。燃料電池においては、水素、炭化水素又は酸素含有燃料、たとえばメタノールであり得る燃料が燃料電極（アノード）で酸化され、そして酸素がカソードで還元されることを思い出すことは有用である。電解質は電極と接触し、そしてアルカリ性又は酸性であり得る。リン酸燃料電池（PAFC）は市販するのに最も近い燃料電池のタイプであり、そして特に日本においては多くの実証ユニットが存在し、ここで、炭化水素燃料の輸入を減じ、そして電力発生からの汚染性放出物を削除する相当の経済的且つ環境的圧力が存在する。しかしながら、多くの人々は、不可抗力的な政治的又は環境的理由が存在しないなら、出力が関与される資本経費に対して低過ぎるので、燃料電池は実証段階以上に得られそうもないと思う。PAFCにおいては、電力出力は、カソード触媒の活性により一部制限される。高められたカソード触媒活性は、同じ効率でより高い出力密度をもたらすことができる。従って、出力単位当たりの資本経費は、性能の上昇に比例して減じられる。カソード触媒の費用は燃料電池スタックの費用のたった数分の1であるので、そのスタックの出力密度の上昇は、触媒自体の値と全く釣り合いを失って単位出力当たりの資本経費を減じる。従って、改良された性能を有するカソード触媒は、触媒自体の高められた費用の観点においてさえ、単位出力当たりの全体の資本経費を減じることに高い値を有することが広く理解される。

【0003】酸電解質燃料電池における電極材料として、導電性炭素支持体上に付着された、基礎金属と共に白金のアロイを使用することが、USP第3,354,060号及び第3,468,717号（Standard Oil）、USP第4,186,110号（United Technologies）、GB第2,190,537A号及び第2,185,347A号（Nippon Engelhard）に提案されている。それらの平均的な固溶体及び金属間化合物内に含むそのようなアロイは、非アロイ白金に比べて単位重量当たり高い活性を有することがこの従来技術に提案されている。触媒の有効な表面積の上昇が触媒性能を高めることは良く知られている。これが達成され得るいくつかの手段が存在する。電極における支持触媒の量の上昇は、活性触媒材料の全体の効果的な表面積を高める。しかしながら、

これは、内部耐性を高める、燃料電気電極の厚さを高め、従って全体の利益を減じる。他方、キャリアー上に支持される活性金属の重量%は高められ得る。これは、電極の厚さを高めないで、電極における活性触媒材料の合計量の上昇を可能にする。しかしながら、活性金属の分散性は、これが効果的であるためには高い負荷率で保持されるべきである。従って、有用な分散性（金属の重量当たりの活性表面積）を伴って現在実施されているよりも高い金属配合率で、支持されたPtアロイ触媒を製造することはひじょうに好都合であろう。

【0004】“標準”触媒配合物は、通常利用できる技法により高い金属配合率の有用な分散性を達成することにおける困難性のために、炭素上に約7~11重量%の白金をそれ自体又はアロイとして含んで成ることは、燃料電池触媒業界において許容されるようになって来た。従来技術は、高い表面積の所望性に関して多くの言及を含み、そして触媒が炭素上に合計金属の20又は30重量%までの重量で製造され得るいくつかの提案が存在する。しかしながら、説得力のある態様で例示されているそのような高い配合率のPtアロイ触媒の場合は存在しない。

【0005】特に、“Modern Aspects of Electrochemistry”第12巻、183においてStonehartなどにより記載される技法が言及されるべきであり、そしてStonehartは、ひじょうに高い表面積のカーボンブラックを用いて、単一成分触媒において2~40重量%のPt配合率を達成することが可能であることを言及する(J. Electroanal. Chem., 261 (1989), 375 ページ)。高い活性及び高い配合率を有するいずれかのアロイ触媒が記載されていることをだれも気づいていない。しかしながら、高い表面積の炭素は、熱い濃リン酸溶液中で容易に腐蝕し、そしてそのような材料から製造された電極の結合性がすぐに失われる。高い金属配合率と共に、Ptアロイの高い電気触媒活性を有し、高い活性金属分散性を保持し、そして比較的長い効果的な寿命の安定した非腐蝕性炭素支持体上に支持される電極材料のための必要性が存在する。これらの基準を満たすことが本発明の目的である。

【0006】ECA（電気化学的面積）とは、S. Gilman, J. Electroanal. Chem., 7, 1964, 382に記載される方法に従って決定された面積である。この方法は、水素発生に近いポテンシャルで活性触媒表面上に水素の単分子層被膜を付着し、そして剥離するために環状ボルタンメトリーの使用に基づかれる。3個の区画質の電気化学電池が使用され、そして水素吸着は、電気触媒材料を含んで成る十分に湿潤された電極上で測定される。水素吸着に関する電荷が測定され、そして $1\text{ cm}^2 \text{ Pt} = 210\text{ }\mu\text{C}$ （C=クーロン）の関係をjを用いて $\text{m}^2/\text{g Pt}$ として触媒の電気化

学的面積が測定される。

【0007】この後、下記に定義されるような用語“活性”、“性能”及び“安定性”が用いられるであろう。疎水性電極は、触媒とPTFEを混合し、防湿性グラファイト紙に適用し、そして当業界において通常行われるように焼結することによって製造される。活性及び性能は、反応体として空気及び酸素を用いて陰極半電池で測定される。その測定は180°C、大気圧で及び電解質として100%リン酸を用いて行われる。活性は、存在する白金の単位重量当たりの酸素還元能力の測定であり、そして反応体として酸素を用いて、Dynamic Hydrogen Electrode (DNE) 対900 mVのIR（内部抵抗）-フリー電位での電極を通しての電流の流れにより測定され、そして存在する白金1g当たりのミリアンペアで表わされる。実際、PAFCカソードは、オキシダントガスとして空気を用いて及び高い電流密度（ $100\text{ mA}/\text{cm}^2$ 以上）で作用する。電極の性能の測定のためには、オキシダントとして空気を用いて $200\text{ mA}/\text{cm}^2$ でのIR-フリー電極単位を示す。

【0008】燃料電池作用条件下での長期の使用の間、活性触媒粒子は、表面移動又は溶解/再沈殿により融合する傾向を有する。焼結として知られるこの方法は、効果的な表面積及び従って活性の低下を引き起こす。これらの有益でない焼結工程に対して触媒の耐性の徴候を付与するために、“安定性”試験が開発された。触媒サンプルが100%リン酸に十分に分散され、そして180°Cの温度で72時間維持される。次に電極が調製され、そしてECA、活性及び性能が上記のようにして測定され、そして新しい触媒と比較される。

【0009】本発明は、導電性炭素支持体上に支持された白金のアロイを含んで成る新規の電気触媒材料を提供し、ここで前記白金配合量は20~60重量%の範囲であり、そして前記アロイのECAが $35\text{ m}^2/\text{g Pt}$ 以上であることを特徴とする。好ましくは、触媒材料のBET表面積は、特に、その材料がリン酸燃料電池のカソードに使用される場合、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下及び特に $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。好ましくは、アロイ元素は、遷移金属、より好ましくは“Handbook of Chemistry and Physics”, 64版、CRCプレスにおける周期表の第IVB, VIB, VIIB, VII I, IB及びIIIA族から選択される。さらにより好ましくは、アロイ元素は、Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Zr及びHfの1又は複数の元素から選択され、特にCr, Mn, Co及びNiの1又は複数の元素から選択される。好ましくは、白金：アロイ元素の原子比は80:20~20:80の範囲であり、より好ましくは65:35~35:65の範囲であり、特に約50:50である。これらの材料は、35m

5

$^2 / \text{g Pt}$ 以上の、より好ましくは $40 \text{ m}^2 / \text{g Pt}$ 以上の、特に $45 \text{ m}^2 / \text{g Pt}$ 以上のECAを有する。好ましい白金配合量は20~45重量%、より好ましくは20~40重量%、特に25~35重量%の範囲である。この性質の組合せは、従来技術の技法によりこれまで入手されておらず、そしてその材料は新規であると思われる。

【0010】本発明の新規材料は、予測できない卓越した性質を示す。特に、白金配合量に関しては、当業界において従来使用される白金配合量の2~4倍であり、活性はその配合量の範囲を通して高く維持され、そして高められた性能が高められた白金配合量に伴って見出される。さらに、25~35重量%のPtにおいては、性能の上昇率は、高められた白金配合量に基づいて純粋に予測される性能の上昇率よりも高い。この結果は驚くべきであり、そして従来の考えに従って容易に説明されない。さらに、10重量%のPt配合量で従来のPtアロイ触媒の安定性に少なくとも相当するこれらの材料の安定性が見出される。

【0011】本発明はさらに、上記材料の製造方法を提供し、前記方法は、所望する白金族金属及び所望するアロイ元素の塩基性溶液化合物から、20~60重量%の白金の合計量を支持体上に付着せしめるために、導電性炭素電気触媒支持体上に付着せしめ、そして $35 \text{ m}^2 / \text{g Pt}$ 以上のECAの、白金及び少なくとも1種の他の元素のアロイを得るために前記化合物を担持する支持体を還元し、そして熱処理することを含んで成る。

【0012】適切な導電性炭素支持体は市販されており、又はこの出願のために特別に調製され得る。好ましい炭素は、オイルファーネスカーボンブラック又はアセチレンブラックから選択され得る。それらは商業的に調製され得、又は特別に、それらのグラファイト特徴を高めるために処理され得る。

【0013】本発明の方法において、水に金属の化合物を溶解し、そしてそれらを通じて、炭素の水性塩基性スラリーに添加し、便利には、初めに白金族金属を付着することが好ましい。所望には、炭素が水にスラリー化され、そしてそのスラリーが、たとえば緩衝液としても作用する炭酸水素ナトリウムの添加によりアルカリ性にされる。適切な金属化合物は、たとえば白金のためにはクロロ白金酸及び基礎金属のためには容易に可溶する塩、たとえばクロリド又はニトレートである。安全性のために、特にクロロ白金酸、又は他の化合物を添加する場合、過剰のガス発生及び容器からの材料の噴出しを回避する注意が払われるべきである。

【0014】付着された化合物は、金属に還元される必要があり、その結果それらはアロイを形成し、そしてこれは多くの方法により達成され得る。還元は、付着の後、スラリーに還元剤、たとえばヒドラジン、ホルムアルデヒド又は蟻酸を添加することによって液相で行われ

6

得る。他の還元方法においては、スラリーが乾燥せしめられ、そして気体相還元剤（適切には不活性ガス、たとえば窒素により希釈され得る水素）を用いて還元される。それらの特別な還元方法は続いて、60~1000度の温度での熱処理を伴う。この方法の他の変法は、還元及び熱処理の単一段階での発生を可能にし；不活性ガスは減圧下で約1時間の適切な時間、約600~1000度の温度への加熱は、試験において好結果をもたらした。アロイを形成するためには多くの加熱方法が存在し、そして特定のアロイ特徴を達成するためには時間及び温度プロフィールを変えることが可能である。材料がいつれか有意な時間加熱される場合、焼結及び表面積の損失が生じるので、1000度以上の温度は避けることが好ましい。付着された白金又はその化合物を担持する炭素に関しては、それが自燃性であるので注意が払われるべきであり；それは好ましくは、不活性雰囲気下で維持され、又は室温又はそれ以下で維持される場合を除いて、空気又は酸素に少なくとも近づけるべきでない。

【0015】本発明の材料は、酸電解質燃料電池の酸素還元電極において活性化化合物として特別な実用性を有する。従って、本発明はその材料の使用を包含する。その材料は、従来の態様で使用され得、その態様は一般的に、PTFEの懸濁液においてその材料を分散し、支持体、たとえばPTFE-防湿性グラファイト紙をその分散液により被覆し、そしてその被覆された支持体を焼結することを包含する。本発明は、さらに、本発明の電極を用いての燃料電池、特にリン酸燃料電池を包含する。

【0016】本発明の材料はPAFCに特別に適用され、そしてこの使用に関して詳細に本明細書に記載されているが、その材料は、他の燃料電池又は他の用途にも使用される。

【0017】本発明は次の例により特に説明されるが、これは本発明を限定するものではない。個々の典型的な触媒は、上記に概略された方法に従って試験電極中に製造された。ECA、活性及び性能の測定は、種々の触媒の性質を特徴づけるために取られた。これらの結果は表に示される。

【0018】

【実施例】

例1 (比較例-Pt/Co/Cr, 10重量%Pt)

Luczak及びLandsman (USP第4, 447, 506号)により記載される方法を用いた。従来の高い表面積、すなわち10.3重量%のPt触媒を、Shawiniganカーボンブラックに基づいて調製した。この材料48.6gを、脱イオン水にスラリー化した。このスラリーに、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ として $\text{Co} 0.905 \text{ g}$ 及び $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ として $\text{Cr} 0.538 \text{ g}$ を添加した。そのスラリーを80℃で真空乾燥せしめ、次に流れる窒素雰囲気下で60分間930℃で処理し、アロイを形成した。得られた触

媒は、50:30:20のPt:Co:Crの原子比を伴って、Pt 10重量%、Co 1.8重量%及びCr 1.08重量%を含んだ。

【0019】例2 (比較例-Pt/Ni, 10重量%Pt)

Pt/Niアロイ触媒を次のようにして10重量%のPt配合量で調製した: Shawiniganアセチレンブラック43.5gを2,000cm³の脱イオン水に添加し、そして15分間攪拌し、均質スラリーを生成した。炭酸水素ナトリウム17.22gをそのスラリーに添加し、そして5分間攪拌した。そのスラリーを100度Cに上げ、そして煮沸下で30分間維持した。脱イオン水600cm³中、クロロ白金酸として白金5.0gの溶液を、前記スラリーに5分間にわたって添加した。そのスラリーを5分間煮沸した。脱イオン水50cm³中、ニトレート塩(Ni(NO₃)₂・6H₂O)としてニッケル1.51gの溶液を10分間にわたって添加した。そのスラリーを2時間煮沸した。38cm³に希釈されたホルムアルデヒド溶液3.9cm³を10分間にわたって添加した。そのスラリーをさらに60分間煮沸し、そして次に、濾過し、上清液体を除き、そして脱イオン水により洗浄し、溶解性クロリド種を除いた。クロリドを含まないフィルターケーキを、湿分が2%以下になるまで80度Cで真空乾燥せしめた。次に、その材料を流れる窒素雰囲気下で930度Cの温度に加熱し、そしてこの温度で60分間維持し、アロイを形成せしめた。これは、50:50のPt:Niの原子比を伴って、Pt 10重量%及びNi 3.0重量%の組成を有する触媒を付与する。

【0020】例3 (比較例-Pt/Co/Cr, 20重量%Pt)

比較例1に使用されるように、10重量%のPtアロイ触媒を調製するための従来の方法を用いて、20重量%のPt配合量でのPt/Co/Cr触媒を調製した。Shawiniganアセチレンブラック37.12gを、脱イオン水2,000cm³に添加し、そして15分間攪拌し、均質スラリーを生成した。炭酸水素ナトリウム36.11gをそのスラリーに添加し、そして15分間攪拌した。そのスラリーを煮沸し、そして煮沸状態で30分間維持した。クロロ白金酸として白金10.0gを脱イオン水120cm³に希釈し、そしてスラリーに添加した。そのスラリーを90分間煮沸した。ホルムアルデヒド溶液7.75cm³を希釈し、75cm³にし、そしてスラリーに添加した。そのスラリーをさらに10分間煮沸し、そして濾過し、上清液体を除去し、そして脱イオン水により洗浄し、可溶性クロリド種を除いた。クロリドを含まないフィルターケーキを、湿分が2%以下になるまで100度Cで真空乾燥せしめ、表示の20重量%Ptの前駆体触媒材料を得た。

【0021】この材料47.1gを脱イオン水中におい

てスラリー化した。このスラリーに、Co(NO₃)₂・6H₂OとしてのCo 1.81g及びCr(NO₃)₃・9H₂OとしてのCr 1.08gを添加した。このスラリーを80度Cで真空乾燥せしめ、次に流れる窒素雰囲気下で60分間、930度Cで熱処理し、アロイを形成せしめた。得られた触媒は、50:30:20のPt:Co:Crの原子比を伴って、Pt 20重量%、Co 3.6重量%及びCr 2.1重量%を含んだ。

【0022】例4 (比較例-Pt/Ni, 20重量%)

比較例3に記載されるような方法を用いて、20重量%Pt配合量でのPt/Ni触媒を調製した。アロイ金属添加物は、Ni(NO₃)₂・6H₂OとしてNi 3.01gを含んだ。得られた触媒は、50:50のPt:Niの原子比を伴って、Pt 20重量%及びNi 6重量%を含んだ。

【0023】例5 (比較例-Pt/Ni, 20重量%Pt)

Pt/Niアロイ触媒を、次のようにして20重量%Pt配合量で調製した: Shawiniganアセチレンブラック37.0gを脱イオン水2,000cm³に添加し、そして15分間攪拌し、均質スラリーを生成した。炭酸水素ナトリウム34.45gをそのスラリーに添加し、そして5分間攪拌した。そのスラリーを100度Cに上げ、そして煮沸状態で30分間維持した。脱イオン水100cm³中、クロロ白金酸としての白金10.0gの溶液を前記スラリーに5分間にわたって添加した。そのスラリーを5分間煮沸した。脱イオン水75cm³中、ニトレート塩(Ni(NO₃)₂・6H₂O)としてニッケル3.01gの溶液を10分間にわたって添加した。そのスラリーを2時間煮沸した。75cm³に希釈されたホルムアルデヒド溶液7.8cm³を10分間にわたって添加した。そのスラリーをさらに60分間煮沸し、そして次に濾過し、上清液体を除去し、そして脱イオン水により洗浄し、可溶性クロリド種を除いた。クロリドを含まないフィルターケーキを、その湿分が2%以下になるまで80度Cで真空乾燥せしめた。次に、その材料を流れる窒素雰囲気下で930度Cの温度に加熱し、そしてこの温度で60分間維持し、アロイを形成した。これは、50:50のPt:Niの原子比を伴って、Pt 20重量%及びNi 6.0重量%の組成を有する触媒を付与する。

【0024】例6 (例-Pt/Co/Cr, 20重量%Pt)

例5に記載されるような方法を用いて、20重量%Ptの配合量でのPt/Co/Cr触媒を調製した。基礎金属溶液は、脱イオン水150cm³中に、Co(NO₃)₂・6H₂OとしてCo 1.81g及びCr(NO₃)₃・9H₂OとしてのCr 1.07gを含んだ。これは、50:30:20のPt:Co:Crの原子比を伴って、Pt 20重量%、Co 3.6重量%及びCr

2. 1重量%の組成を有する触媒を付与する。

【0025】例7（例-Pt/Mn, 25重量%Pt）
例5に記載されるような方法を用いて、25重量%Ptの配合量でのPt/Mnの触媒を調製した。基礎金属溶液は、脱イオン水250mlに溶解された $MuCl_2 \cdot 4H_2O$ としてのMn5.63gを含んだ。使用されるPtの量はCPAとしてPt2.0gであり、そして炭素の量は54.5gであり、そして50:50のPt:Mnの原子比を伴ってPt25重量%及びMn7重量%の組成を有する触媒を付与する。さらに、ホルムアルデヒドは、触媒調製の間添加されなかった。

【0026】例8（例-Pt/Ni, 25重量%Pt）
例5に記載されるような方法を用いて、25重量%Ptの配合量でのPt/Ni触媒を調製した。但し、すべての試薬の量は、Pt25重量%及びNi7.5重量%の組成を有する触媒を得るためにそれに比例して変えられた。

【0027】例9（例-Pt/Ni, 25重量%Pt）
例8に記載されるような方法を用いて、25重量%Ptの配合量でのPt/Ni触媒を調製した。但し、炭素支持体はCabot VulcanXC72Rファーンナスブラックであり、そしてホルムアルデヒド溶液は触媒調製の間添加されなかった。

【0028】例10（例-Pt/Ni, 30重量%Pt）

例8に記載されるような方法を用いて、30重量%Ptの配合量でのPt/Ni触媒を調製した。但し、ホルムアルデヒド溶液は触媒調製の間添加されなかった。触媒

の組成は、Pt30重量%及びNi9.0重量%であった。

【0029】例11（例-Pt/Ni, 35重量%Pt）

例8に記載されるような方法を用いて、35重量%Ptの配合量でのPt/Ni触媒を調製した。但し、ホルムアルデヒド溶液は触媒調製の間添加されなかった。触媒の組成は、Pt35重量%及びNi10.5重量%であった。

【0030】例12（例-Pt/Ni, 40重量%Pt）

例8に記載されるような方法を用いて、40重量%Ptの配合量でのPt/Ni触媒を調製した。但し、炭素支持体はCabot VulcanXC72Rファーンナスブラックであり、そしてホルムアルデヒド溶液は触媒調製の間添加されなかった。触媒の組成は、Pt40重量%及びNi12.0重量%であった。

【0031】例13

例1の触媒、その後安定性の試験。

【0032】例14

例2の触媒、その後安定性の試験。

【0033】例15

例5の触媒、その後安定性の試験。

【0034】例16

例9の触媒、その後安定性の試験。

【0035】

【表1】

例の 番号	配合	Pt 配合量 (重量%)	ECA (m^2/g Pt)	活性 (mA/mg Pt)	性能 ($200mA/cm^2$ での η)
1	Pt/Co/Cr	10	41	36	719
2	Pt/Ni	10	63	50	747
3	Pt/Co/Cr	20	19	19	716
4	Pt/Ni	20	34	22	728
5	Pt/Ni	20	49	44	765
6	Pt/Co/Cr	20	45	47	758
7	Pt/Mn	25	69	55	781
8	Pt/Ni	25	50	59	797
9	Pt/Ni	25	67	64	788
10	Pt/Ni	30	51	63	802
11	Pt/Ni	35	43	54	798
12	Pt/Ni	40	38	40	784
13	Pt/Co/Cr	10	29	30	711
14	Pt/Ni	10	57	40	729
15	Pt/Ni	20	47	38	768
16	Pt/Ni	25	64	53	791

【0036】例3及び4に例示されるような従来技術の触媒は、Pt配合量が10重量%（例1及び2）から20重量%に上昇するにつれて、ECA及び従って活性及び性能における典型的な低下を示すことが容易に見出され得る。活性は、ECAデータから予測されるように、類似する低下を有し、そして性能はPt配合量を2倍にすることによっても実質的に改良点を示さない。対照的に、本発明の触媒材料は、金属配合量が上昇するにつれてECAの変動を示すが、これらは有意に劇的でなく、そして35m²/g限界以下に低下しない。従来の10重量%のPt材料のECA値に実質的に相当する本発明の材料のECA値に関しては、活性は、ECAデータから予測されるように、また実質的に等しいことが見出される。結果として、本発明の例の空気性能は、従来技術の例よりも有意に良好である。この所望するが、但しこれまで達成され得なかった結果は、明らかに好都合であり、そして高められたPt含有量を伴ってECAを維持することに基づいて容易に説明される。さらに、改良点は、25～35重量%のPt範囲において意外な卓越性を示す。改良の程度は、測定されたパラメーターにおける27mV（4個の電子酸素還元反応のための90mV

／10進ターフェル傾斜を仮定して）の改良が燃料電池からの出力の2倍に等しいことが考慮される場合、一層容易に現実化されるであろう。これは、燃料電池スタックの与えられた大きさのための出力を2倍にする可能性又は同じ出力のためのスタックの大きさを有する可能性を説明する。従って、10%Pt配合量を有する例2に比べて、25%Pt配合量及び797mVの空気性能を有する例8の場合、その50mVの差異は、Pt配合量における上昇に純粹に基づいて2.5倍の突出された上昇よりも有意に良好である約4倍の出力の上昇に等しい。これは完全に予測することができず、そして適切な説明もまだ存在しない。しかしながら、この結果は本発明の他の例のための空気性能により支持される。

【0037】例13～16の考慮から、焼結処理の後、ECA、活性及び性能の変化により評価されるように本発明の例（例15及び16）の安定性は、従来技術の例（例13及び14）よりも意外に卓越していることが明らかである。これは、高い配合サンプルが減じられた安定性を有するであろう従来の知識の点から驚くべき結果である。

フロントページの続き

(72)発明者 グラハム アラン ハーズ
イギリス国、オックスフォードシャー
オーエックス108ピージー、ウエリング
フォード、クロウマーシュ ギフォード、
クロウマーシュ ヒル 176

(72)発明者 リンゼイ ケツク
アメリカ合衆国、ペンシルバニア 19512,
ボイヤータウン、アールデー 2, サン
ライズ レーン ボックス124